

XP-002434382

(C) WPI / Thomson

AN - 1982-73485E [35]

AP - JP19810007516 19810120

PR - JP19810007516 19810120

TI - Calcining shaped catalyst carrier - in stepwise process preventing local heat accumulation

IW - CALCINE SHAPE CATALYST CARRY STEP PROCESS PREVENT LOCAL HEAT ACCUMULATE

IN - HASEBA S; ITO S; MATSUMURA T; MIKI H; SAWADA Y

PA - (KOBM) KOBE STEEL LTD

PN - JP57119843 A 19820726 DW198235

PD - 1982-07-26

IC - B01J35/04; B01J37/08; C04B35/64

DC - J04

AB - In the calcination of shaped catalyst carrier obtd. by kneading together carrier material e.g. TiO₂, Al₂O₃, cordierite, SiO₂, MgO, and for ZrO₂, inorganic binder, organic binder and opt. catalyst component followed by extrusion moulding, the improvement comprises maintaining the shaped catalyst carrier at nearby each of thermal decomposition temps at each of which exothermic reaction of the kneaded organic binder occurs, while admitting atmospheric gas having O₂ concn. 0.1-21%, until the thermal decomposition of the binder at the temp. has ceased, and then elevating in succession and step-wise the heating temp. of the shaped prod. in accordance with each of the thermal decomposition temps., so that local heat accumulation due to rapid combustion of organic binder is effectively prevented. Generation of cracks in the shaped prod. is effectively suppressed. The flow rate of the atmospheric gas is 0.01-3.0 m/sec. in honeycomb type catalyst carrier as the inner pores rate.

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-119843

⑮ Int. Cl.³
B 01 J 37/08
35/04
C 04 B 35/64

識別記号
102

庁内整理番号
7624-4G
7624-4G
7412-4G

⑯公開 昭和57年(1982)7月26日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑩触媒担体成形物の焼成方法

⑪特 願 昭56-7516

⑫出 願 昭56(1981)1月20日

⑬發明者 松村哲夫
神戸市垂水区多聞台1丁目8-
20

⑭發明者 長谷場滋
神戸市垂水区秋葉台2丁目1-
23

⑮發明者 澤田羊助

西宮市甲風園2丁目5-3

⑯發明者 伊藤栄

明石市貴崎3丁目21-12

⑯發明者 三木宏悦

神戸市垂水区高丸7丁目1-11
3

⑰出願人 株式会社神戸製鋼所

神戸市中央区脇浜町1丁目3番
18号

⑱代理 人 弁理士 青山葆 外2名

明細書

1. 発明の名称

触媒担体成形物の焼成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 担体原料、無機バインダ、有機バインダ、さらに必要に応じて触媒成分を混練後、押出成形して得られる触媒担体成形物を焼成温度にまで加熱して焼成を行なう方法において、雾囲気ガスを通じつつ混練された前記有機バインダの各発熱反応を伴なう熱分解温度近傍の温度に該温度における有機バインダの熱分解が終了するまで成形物を保持し、順次各熱分解温度に合わせて段階的に成形物を加熱昇温することを特徴とする触媒担体成形物の焼成方法。

(2) 担体原料が、チタニア、アルミナ、ヨージライト、シリカ、マグネシア、ジルコニアより選ばれた1種または2種以上の金属酸化物の焼成粉碎粉である前記第(1)項記載の焼成方法。

(3) 雾囲気ガスの酸素濃度が0.1~21%である前記第(1)項または第(2)項に記載の焼成方法。

(4) 雾囲気ガスのガス流速がハニカム型の触媒担体成形物の孔内速度として0.01~3.0m/秒である前記第(1)項、第(2)項または第(3)項に記載の焼成方法。

(5) 雾囲気ガスのハニカム型担体成形物の孔内における流速を、特定の開孔面積比を有する多孔板を備えた容器に前記成形物を載置して焼成を行なうことにより制御する前記第(4)項に記載の焼成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機バインダを含有する触媒担体成形物の焼成方法に關し、さらに詳しくは有機バインダの分解温度に合わせて一定温度に保持しながら段階的に昇温を行なう焼成割れのない触媒担体成形物の焼成方法に関する。

一般に押出成形装置を用い、ハニカム型触媒担体など押出による複雑な構造の触媒担体成形物を成形する場合には、成形性を向上し強度を保持するため、成形前の担体原料に有機バインダを混練しておく必要がある。有機バインダは担体成形物

の焼成時に分解するが、有機バインダの添加量が多い場合は特に焼成時の分解物が多く、発熱量が多くなつて触媒担体成形物の割れやヒビの発生を回避しえず、成形物の寸法が大きい程これらの発生が顕著となる。

この理由の一つとして、有機バインダが焼成時に分解燃焼して担体成形物中で局部的な発熱を起こして蓄熱し、成形物の熱膨張量に部分的差が生じて割れ等を生ずることが挙げられる。

本発明者らは、上記問題点を解決するため、有機バインダの急激な燃焼による発熱およびその局部的蓄熱を回避することが重要であるとの基本思想に基づき研究を重ねた結果、焼成時の昇温曲線を制御することにより蓄熱を防止して、焼成時の割れやヒビのない触媒担体成形物の焼成方法を完成するに至った。

すなわち、本発明は有機バインダを含有する押出成形による触媒担体成形物の焼成方法であつて、雰囲気ガスを通じつつ混練された前記有機バインダの各発熱反応を伴なう熱分解温度近傍の温度に、

す一具体例である。本具体例において、有機バインダの分解燃焼温度は9点あり、焼成炉の温度は担体成形物の温度が分解燃焼温度に達すると一定に維持される。すなわち、温度A₁、A₂、A₃……A₉においてであり、最終焼成温度はA₉(775°C)である。この分解温度は予め炉内および多孔板を備えた容器内の酸素消費量、ガス中の炭化水素量の変化ならびに担体成形物内温度変化量を検出することにより決定される。なお、本具体例において用いたハニカム担体成形物の組成は、担体原料：チタニア92.17重量%、無機バインダ：ホウ酸0.92重量%、有機バインダ：ヒドロキシメチルセルロース5.53重量%；ポリエチレンオキサイド0.46重量%；尿素0.92重量%であり、焼成は電気炉(大豊電機社製、TD800型)を用いて炉内酸素濃度6.5±1.5%、雰囲気ガスのハニカム孔内ガス流速0.2m/秒にて実施したものである。

本発明方法において用いられる触媒担体成形物の担体原料は、通常触媒担体として使用されてい

該温度における有機バインダの熱分解が終了するまで成形物を保持し、順次各熱分解温度に合わせて段階的に成形物を加熱昇温することを特徴とする触媒担体成形物の焼成方法を提供するものである。

本発明において成形物の割れやヒビが発生しないのは、含有する有機バインダの燃焼熱の蓄積を制御したためである。焼成時、有機バインダの一つの熱分解温度まで昇温が行なわれると、この温度における分解が完了するまで、焼成温度は一定に保持され、分解完了後に次の分解温度まで昇温して過度の発熱を避けたことに本発明の要旨があり、さらに焼成中の雰囲気ガス中の酸素濃度と流量を調整して、発熱と放熱を制御して蓄熱を回避することにより一層の効果を發揮しうるものである。

つぎに本発明の焼成方法について、第1図を用いて詳しく説明する。第1図は、押出成形により得られたハニカム型触媒担体成形物を本発明の焼成方法にもとづいて焼成する場合の昇温曲線を示

るもの全て用いうるがハニカム成形が容易であり、大きい比表面積を有することが必要であることからチタニア、アルミナ、ユージライト、シリカ、マグネシア、ジルコニアより選ばれた1種または2種以上の金属酸化物の焼成粉碎粉が好ましい。

また、ハニカム型担体成形物の孔内における雰囲気ガスの流速は、特定の開孔面積比を有する多孔板を備えた容器、例えば第2図に示す側面(多孔面)が開放可能な容器に該成形物を入れて炉内に載置することにより調節しうる。

該雰囲気ガスの流速は、0.01~3.0m/秒であることが好ましい。前述のハニカム型担体成形物を用いて各種の孔内ガス流速にて焼成を行なつた場合の該成形物内温度差を第3図に示す。図中の添数字は担体成形物を入れた容器の開孔面積比を示しており、ガス流速が遅くなるに従つて温度差が大きくなり、成形物内温度差が略30°C以上となると、成形物にヒビが生じ始める(図中の破線内はヒビが若干みられたものを示す)。したが

い工業上利用価値の高い触媒担体成形物を焼成し
うる。

以下に本発明の焼成方法を実施例および比較例
を用いてさらに詳しく説明する。なお以下において
「%」とあるは「重量%」を意味する。

実施例 1

焼成に用いたハニカム型触媒担体成形物の組成
および作成条件はつぎのとおりである。

組成

担体原料：チタニア粉 92.17%

無機バインダ：ホウ酸 0.92%

有機バインダ：ヒドロキシメチルセルロース 5.53%

ポリエチレンオキサイド 0.46%

尿 素 0.92%

作成条件

押出圧力：120 kg/cm²

押出速度：260 mm/分

得られた成形物は 15 cm × 15 cm × 6.5 cm であ
り、孔内ガス流速 0.2 m/秒にて焼成を行なつた。
焼成時の昇温曲線は、第 4 図に示すとおりであり、

この場合の 200 °C から 250 °C への昇温時の成
形物内温度の経時変化を第 5 図に示す。図中 1 は
ハニカム孔の入口、2 は中央、3 は出口の各々温
度であり、その温度差は小さく得られた焼成後の
成形物は焼成割れおよびヒビが全く発生せずハニ
カム型触媒担体成形物として好適なものであつた。

実施例 2

有機バインダの組成を

ヒドロキシメチルセルロース	5.63%
ポリエチレンオキサイド	0.48%
尿 素	0.80%

とした以外は実施例 1 と同一組成および作成条件
で得られた成形物を孔内ガス流速 0.6 m/秒にて、
第 6 図に基づく昇温曲線に従つて焼成した。

焼成完了後の成形物は、実施例 1 と同様焼成割
れ、およびヒビが全く生じなかつた。

比較例 1

実施例 1 と同様にして得た成形物を 1.25 °C /
分の一定昇温速度で昇温し 780 °C にて焼成を行
なつた。

焼成完了後の成形物は、入口から 10 cm 入つた
所で大きくヒビ割れしており、部分的発熱を生じ
ていることがわかる。

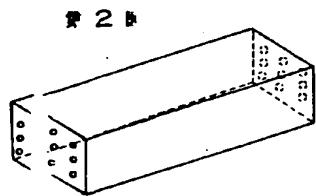
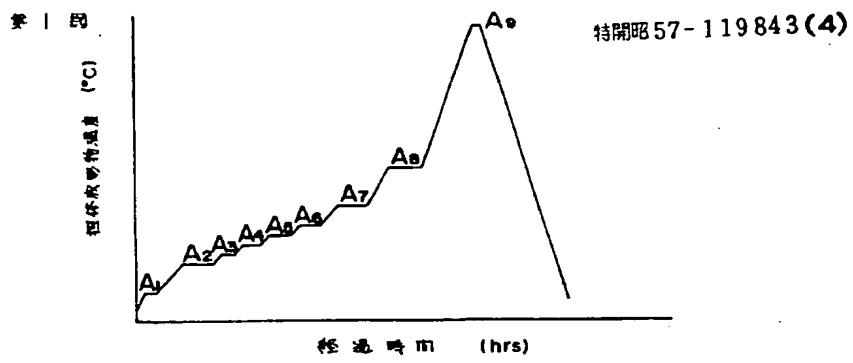
比較例 2

実施例 2 と同様にして得た成形物を 0.21 °C /
分の一定昇温速度で昇温し 780 °C にて焼成を行
なつた。

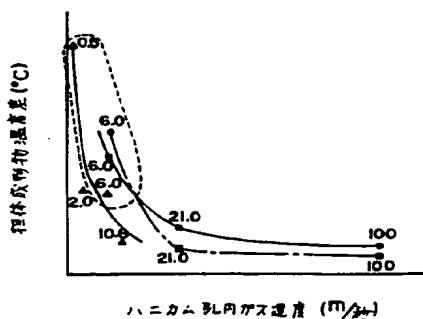
焼成完了後の成形物は、ほど比較例 1 の結果と
同様であつたが、ややヒビ割れは小さかつた。

4. 図面の簡単な説明

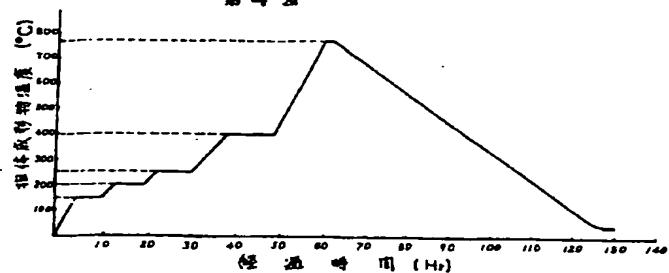
第 1 図は、本発明のハニカム型触媒担体成形物
を焼成する場合の昇温曲線の一例を示すグラフ、
第 2 図は本発明のハニカム型触媒担体成形物を入
れて炉内に載置し雰囲気ガス流速を調節する容器
の一具体例、第 3 図は本発明成形物の焼成を行な
つた場合の成形物内各部の温度差の一例を示すグ
ラフ、第 4 図は実施例 1 における焼成の昇温曲線
を示すグラフ、第 5 図はこの場合の成形物内温度
の経時変化を示すグラフ、第 6 図は実施例 2 にお
ける焼成の昇温曲線を示すグラフである。



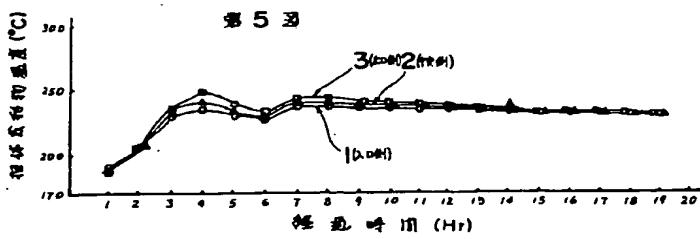
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

